

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭58—124777

⑤Int. Cl.³
C 07 D 301/32

識別記号 廷内整理番号
7043—4C

⑩公開 昭和58年(1983)7月25日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④エピクロロヒドリンを含まないグリシジル基含有生成物の製造方法

②特 願 昭58—7210
 ②出 願 昭58(1983)1月19日
 優先権主張 ③1982年1月19日③米国(US)
 ③340674
 ②發 明 者 イエル・サム・サリー
 アメリカ合衆国02886ロードア

イランド・ワーウィツク・セダ
ー・ボンド・ドライブ39アパー
トメント12
 ⑦出 願 人 チバーガイギー・アクチエンゲ
ゼルシャフト
 スイス国バーゼル市クリベツク
ストラーセ141
 ⑧代 理 人 弁理士 萩優美 外1名

明細書

1. 発明の名称

エピクロロヒドリンを含まないグリシジル基含有生成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を未だ過剰量に含有する、グリシジル基含有生成物を該生成物の容易な流動を許すに十分であるが該生成物の熱分解を起すには不十分な温度、60ないし250℃に加熱し、生成物を充填塔または蒸気ストリッパー中に60ないし250℃および133～666.5ミリバールで多段ストリッピングに付して、該加熱生成物中のエピクロロヒドリンおよび関連揮発成分レベルを100ppmより少なくすることによる、残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を実質上含まないグリシジル基含有生成物の製造方法。

(2) エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分のレベルを10ppmより低くする特許請求の範囲

第1項記載の方法。

- (3) グリシジル基含有生成物を60ないし180℃に加熱し、そして60ないし180℃で多段ストリッピングに付する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (4) 多段ストリッピングを8ミリバール以下の圧力で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (5) 加熱したグリシジル基含有生成物を多段ストリッピング中に不活性ガスでバージする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (6) 不活性ガスが窒素である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱に弱いグリシジル生成物中の残留エピクロロヒドリンレベルを、不活性ガスによるバージを併用もしくは併用せず多段ストリッピング塔を使用して、ゼロないし数ppmの非常に低い許容レベルまで低下させる方法に関するものである。

エピクロロヒドリンは、グリシジル生成物、例えばエポキシ樹脂の製造における重要成分である。エピクロロヒドリンは発癌性も疑われている。従って、グリシジル生成物のエピクロロヒドリン量を残留エピクロロヒドリンによるあらゆる障害を最少限に抑制するために、可能な限り低いレベルまで減少させることは、健康、安全および経済問題の上から緊急課題となっている。

グリシジル生成物からエピクロロヒドリンをストリッピングする従来方法には、蒸気ストリッピング、不活性ガスバージングまたは流下フィルム蒸発(Falling film evaporation)等がある。しかしながら、これらのいずれの方法も熱や加水分解に不安定な物質にとっては満足すべき方法ではない。蒸気ストリッピングは明らかに、水の存在下で高温に不安定な生成物には使用できない。ガスのバージングまたは流下フィルム蒸発は、熱に不安定な生成物のエピクロロヒドリンレベルを、許容するには未だ高過ぎる

間に不活性ガスによるバージングの併用を行なうことなく実施できる。しかしながら、多段ストリッピング過程の間に、残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を許容しうる低レベルまで除去することを容易ならしめるため、そのような不活性ガス好ましくは窒素ガスによるバージングを採用することが、しばしば好ましい。事実、不活性ガスバージングを用いるときは、同じ効果を得るために、ストリッピング後の樹脂または生成物中の同程度の低エピクロロヒドリン量を得るために、不活性ガスバージングを行なわない場合より本発明の方法で最良の結果を得るに要する温度は、50℃も低くなる。

本発明の方法は、遊離エピクロロヒドリンまたは関連揮発性成分を含むエポキシ樹脂もしくはグリシジル基含有生成物の任意のものに適用可能であるが、特に熱もしくは加水分解に不安定なグリシジル基含有エポキシ樹脂もしくは生成物の製造に有用である。

したがって、熱や加水分解に安定な2,2-ビ

数百ppmに減少させうるに過ぎない。

本発明の目的は、多量(典型的には1000ppmもしくはそれ以上)の残留エピクロロヒドリンおよび関連する揮発成分を未だ含有する、グリシジル基含有生成物を該生成物の容易な流動を許すに十分であるが該生成物の熱分解を起すには不十分な温度、60ないし250℃、好ましくは80ないし180℃に加熱し、生成物を充填塔または蒸発ストリッパー中で60ないし250℃、好ましくは80ないし180℃および133~6665ミリバール、好ましくは8ミリバール以下で多段ストリッピングに付して、該加熱生成物中のエピクロロヒドリンおよび関連揮発成分レベルを100ppmより少なく、好ましくは10ppmより少なく、しばしば実質的にもしくは検出不可能レベルにすることよりなる、残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を実質上含まないグリシジル基含有生成物(例えばエポキシ樹脂)の新規方法を提供することである。

本発明の方法は、多段ストリッピング過程の

ス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、アラルダイト(ARALDITE)6010のようなエポキシ樹脂に対しても本発明の方法は適用できるが、本発明の方法はN,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N,N;N',N'-テトラグリシジル-4,4-メチレンジアニリン、トリグリシジルイソシアヌレートおよびN,N-ジグリシジル-5,5-ジアルキルヒダントイン(例えばジメチルヒダントイン、メチルエチルヒダントイン、エチルアミルヒダントインおよびベンタメチレンヒダントインのジグリシジル誘導体)のような熱および加水分解に安定性が小さい生成物について使用するとき特に有利である。

ストリッピング操作を行なう温度は、グリシジル基を含むエポキシ樹脂または生成物の安定性、エピクロロヒドリンがエポキシ樹脂または生成物に結合する強さ、および経済上の要求からの時間、エネルギー等を実際的に考慮することより規定される。温度と時間、樹脂または生成物がストリッパーを通過する速度(滞留時間)

窒素もしくは他の不活性バージガスの相対流速、および減圧(真空)度の間には明らかに関連がある。エピクロロヒドリンを除去すべきエポキシ樹脂またはクリシジル基含有生成物によって、不活性バージガスをも使用するときはできるだけ低い窒素流速で、そして樹脂または生成物がストリッパーを通して通過する最大流速でしかもストリッピング後の樹脂または生成物に許容されるエピクロロヒドリンレベルに適合するような樹脂または生成物を生じるように使用する装置を円滑に操作しうるような減圧で該樹脂または生成物の熱分解を極小とならしめる最低温度を使用することが望まれる。

多段ストリッパーのタイプは特定のものに限定されない。任意の充填塔または真空ストリッパーで多段ストリッピング能を有するものが本発明の方法に使用できる。

都合良く使用しうるストリッパーは、実施例5～8で使用する理論段数26のアーティザン・インダストリーズ社(Artisan Industries)製

に入れた。

次いで、フラスコおよびその内容物は、エポキシ樹脂またはクリシジル基含有生成物を容易に流動せしめるに十分であるが、熱分解を起すには不十分な温度に加熱した。この温度は充填カラム内の保持温度および加熱窒素バージガスの温度と同じである。加熱窒素バージガスをカラムに導きシステムを535ミリバールの負圧に保つ。クリシジル基を含む加熱生成物を重力供給により充填カラム内に通過させた。

ストリッピングされた生成物は作業時間および樹脂もしくは生成物の重量を測定して決定した流速で充填カラムの底から回収した。流速を所望レベルに調節するには、底部排出^出フラスコの流量バルブを用いた。

ストリッピングされたクリシジル基含有生成物は、このストリッピング工程の効率を調べるために、エピクロロヒドリン量を分析した。分析完了後、ストリッピングされたクリシジル基含有樹脂もしくは生成物は、エピクロロヒドリン

のコンティニュウム・バキューム・ストリッパー(Continuous Vacuum Stripper)である。本発明の方法はこの特定のストリッパーに限定されず、実施例1～4においては比較的初步的な充填カラムを使用して良好な結果を得ている。

実施例1～4

直徑1.27cmのジャケット付垂直カラムに細かいワイヤーメッシュを45.72cmの高さまで充填した。このカラムに設けられたジャケットには、温度を開節したポリエチレンクリールを循環して、カラム内を所望温度に保持した。カラムは真空ゲージを有する真空源およびカラム底部に加熱窒素をバージガスとして導入する入口を有する。窒素は外部熱源によりカラム温度に加熱し、窒素ガスの流速は流量計および調節バルブによってモニターおよび調節する。

エピクロロヒドリンを2000mLを越えて有するクリシジル基含有生成物を、充填カラムの頂部に接続するサーモウォッチ・コントロール・マントルを具備する底部排出^出1000mLフラスコ

を10回より少なくするために必要とされる回数だけ、充填カラムに繰返し通過させた。

第1表に4種の異なる出発物質を用いたストリッピング実験における、エピクロロヒドリンレベルを10回より少なくするに要するカラム通過回数を示す結果を示す。

特開昭58-124777 (4)

第1表 エビクロロヒドリン濃度(%)対カラム通過回数

実施例	1	2	3	4
A	150	120	120	120
N ₂ /樹脂(生成物)の比(g/g)	0.10	0.15	0.10	0.15
樹脂速度(g/分)	89	81	113	63
カラム通過回数	0	5176	2882	3500
1	1657	1548	1840	1025
2	529	747	1270	502
3	173	410	940	325
4	95	262	515	250
5	55	104	522	63
6	25	53	381	79
7	4	51	285	50
8	0	18	240	40
9		13	167	21
10		9	93	31
11			90	1
12			58	
13			42	
14			30	
15			17	
16			5	

*A=2,2-ビス(4-グリジルオキシフェニル)プロパン

B=N,N-ジグリシンル-5,5-ペンタメチレンヒダントイン

C=N,N,O-トリグリシンル-p-アミノフェノール

D=N,N,N',N'-テトラグリシンル-4,4'-メチレンジアミニン

エビクロロヒドリン量を許容レベルに低下せしめるための充填カラム通過回数は、グリジル基含有樹脂もしくは生成物の性質により異なる。

短かいカラムに多数回通過させることは、長いカラムに少数回通過させることと実質的に同じであることは明らかである。同様に、低い操作圧力(高度真空)使用は残留エビクロロヒドリンレベルの減少を助長するであろう。

窒素と生成物との操作流速比は、カラムのあふれ防止のため第1表に記載したレベルに調整した。樹脂もしくは生成物のカラム内の滞留時間は流速によって異なるが、カラム1回通過当たり60ないし90秒であった。

実施例5-8

実施例1-4の方法と基本的に同じ方法を使用して、エビクロロヒドリンを447ないし20050ppm含有する4種の物質をアーティザン・インダストリーズ社製の大型コンティニュアス・パキューム・ストリッパーを一回通過させる多段ス

トリッピングに付した。このストリッパーは、直徑5.08cmおよび理論段数26を有する。

ストリッパーは最高8ミリバールの圧力および該ストリッパー内でストリッピングされる物質の滞留時間を1分より短かくして行なった。

多段ストリッピングの結果を第2表ないし第5表に示す。

第2表 2,2-ビス(4-グリジルオキシフェニル)プロパンのストリッピング

実施例5 溫度(℃)	樹脂速度(kg/時間)	N ₂ /樹脂(質量比)	原液樹脂	エビクロロヒドリン含有量(%)	ストリッピング後樹脂
a 122	415.8	0	3100	160	160
b 124	413.6	0.053	3000	96	96
c 124	422.4	0.158	2900	22	22
d 122	235.4	0.273	2200	1	1
e 137	355.2	0	2800	18	18
f 137	356.4	0.0625	2400	13	13
g 154	462.0	0.143	2100	9	9
h 156	259.6	0.25	1800	なし	なし
i 149	514.8	0	1800	9	9
j 150	523.6	0.042	1800	なし	なし
k 151	517.0	0.125	1800	1	なし

*ストリッピング後の樹脂にエビクロロヒドリンは検出されない

第4表 N,N,N'-トリグリシル-4-アミノフェノールの
ストリッピング

実施例7	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン ストリッピング		後の生成物 量(kg)
				原科生成物	含有量	
a	121	62.04	0	290.0	7.30	8
b	122	52.14	0.125	280.0	8.50	b
c	121	413.6	0.158	270.0	8.70	c
d	122	356.4	0.168	270.0	4.90	d
e	122	222.2	0.33	260.0	5.40	e
f	121	121.0	0.545	250.0	5.80	f
g	135	4.442	0	240.0	4.10	g
h	135	48.62	0.156	240.0	5.00	h
i	135	36.08	0.188	240.0	3.90	i
j	135	116.6	0.6	240.0	1.50	j
k	150	4.906	0	240.0	2.20	k
l	150	47.08	0.048	240.0	2.40	l
m	149	281.8	0.136	230.0	2.10	m
n	150	17.82	0.375	220.0	1.30	n

第5表 N,N,O-トリグリシル-4-アミノフェノールの
ストリッピング

実施例6	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン ストリッピング		後の生成物 量(kg)
				原科生成物	含有量	
a	107	261.8	0.25	330.0	5.4	
b	105	1.66	0.6	330.0	5.7	
c	106	9.02	0.75	330.0	1.4	
d	106	1.66	1.0	330.0	1.0	
e	121	5.26	0	350.0	7.8	
f	122	5.60	0.13	350.0	2.5	
g	121	3.42	0.19	350.0	1.3	
h	122	2.24	0.33	3400	7	
i	121	1.12	0.65	3400	なし*	
j	134	4.94	0	3300	2.9	
k	136	4.96	0.045	3300	2.0	
l	135	4.96	0.14	3300	7	
m	135	5.86	0.19	3300	6	
n	134	2.68	0.29	3300	1	

第3表 つづき

実施例6	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン ストリッピング		後の生成物 量(kg)
				原科生成物	含有量	
o	151	50.38	0	330.0	4	
p	151	47.30	0	330.0	4	
q	150	48.84	0.045	330.0	2	
r	151	45.54	0.048	330.0	4	
s	149	47.30	0.136	330.0	なし*	

*ストリッピング後の生成物にエビクロロヒドリンは検出されない

第5表 トリクリシジルイソシアヌレートのストリッピング

実施例6	温度(°C)	生成物速度N _t /生成物 (kg/時間)	(質量比)	エピクロロヒドリン		ストリッピング 後の生成物 含有量(%)
				原料生成物	ストリッピング 後の生成物	
a	12.6	12.54	0	4.47	111	
b	12.6	1.694	0.011	4.47	183	
c	13.3	4.708	0.008	4.47	92	
d	12.2	7.04	0	4.47	95	
e	16.0	6.160	0	4.47	23	
f	14.3	1.914	0	4.47	12	
g	15.9	1.782	0.144	4.47	7	
h	15.2	1.562	0.220	4.47	4	
i	16.6	1.1044	0	2.0050	459	
j	16.7	8.844	0	2.0050	152	
k	16.4	1.716	0	2.0050	12	
l	14.3	1.320	0.130	2.0050	8	
m	14.2	1.116	0.294	2.0050	15	
n	15.7	8.250	0.042	2.0050	89	
o	16.1	9.504	0.045	2.0050	55	

トリッピング前後の生成物中のエピクロロヒドリン量の減少によると考えられる。

同様に、実施例8hおよび8iのストリッピング生成物の分析は、ストリッピング操作がストリッピング後の生成物の品質に影響していないことを示している。原料のトリクリシジルイソシアヌレートおよびストリッピング生成物の性質は、後者の揮発性成分多くが大巾に低下して残留エピクロロヒドリンが除去されたことを示す以外は、実質的に同一であった。

特許出願人

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

代理人 塚 俊美



(ほか:名)

N,N,N',N'-テトラクリシジル-4,6-メチレンジアニリンについては、残留エピクロロヒドリンのストリッピングは困難であった。実施例7のnおよびoに示したとおり(第4表)、エピクロロヒドリンレベルは150°Cおよび塩素/生成物重量比0.375において2200ppmから150ppmに、そして162°Cで不活性ガスバージングを行なわないとき2200ppmから110ppmに減少した。第1表のデータは、さらに高い温度、より多い段数、より高い塩素比率もしくはこれらの適当な組合せで、残留エピクロロヒドリンを10ppmより少なくすることが出来ることを示している。

実施例6pおよび7oのストリッピング生成物の分析は、これらの熱感受性生成物は粘度および加水分解される塩素値を除く全ての主要鍵点から原料生成物に比べて変化していないことを示している。外観、水分量およびエポキシ価が実質上同一であるから、粘度(上昇)および加水分解される塩素値(低下)の変化は、ス